

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-97567

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)11月30日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 B 3/18  
B 32 B 7/02  
H 01 L 21/302

識別記号  
104  
H

府内整理番号  
9059-5G  
7148-4F  
8934-4M

F I

技術表示箇所

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平2-120161

(22) 出願日 平成2年(1990)5月11日

(65) 公開番号 特開平3-30207

(43) 公開日 平成3年(1991)2月8日

(31) 優先権主張番号 366,089

(32) 優先日 1989年6月13日

(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 99999999

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
アメリカ合衆国 10504, ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 エドワード・ダーコ・バービク  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (10514)  
チャバツクア, マツケソンヒルロード23

(72) 発明者 マイクル・ハツアキス  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (10514)  
チャバツクア, ハンティングリツジブレイス12

(74) 復代理人 弁理士 高木 千嘉

審査官 佐藤 智康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電性構造体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電性体；と  
該誘電性体内に埋め込まれたポリマ性体；  
とからなり、  
該ポリマ性体は、SiおよびGe原子の少なくとも1つを含む芳香族性構成成分を含有し；  
該ポリマ性体は、1種または数種のメタルシクロブタン基およびメタルビニル基のグループから選ばれた架橋化剤を含有し；  
該シクロブタン基および該ビニル基はSiおよびGe原子の少なくとも1つを含有しているものである、構造体。

【請求項2】 該誘電性体はその中に埋め込まれた電気的導体をさらに含むものである、請求項1に記載の構造体。

【請求項3】 該電気的導体中の伝導体パターンに電気的

2

に接続されたエレクトロニクス部品をさらに含むものである請求項2に記載の構造体。

【請求項4】 誘電性材料の第1の層を用意し；  
該材料層の上に、SiおよびGe原子の少なくとも1つを含む、芳香族性の構成成分を含有する液体ポリマ性材料を配置し；

該液体ポリマ性材料は、1種または数種のメタルシクロブタン基およびメタルビニル基のグループから選ばれた架橋化剤を含有し；

10 該メタルシクロブタン環および該ビニル基は、SiおよびGe原子の少なくとも1つを含有しているものであり；  
該液体ポリマを架橋結合させ；  
該架橋化した液体ポリマの上に、第2の誘電性層を配置し；  
該第1および該第2の誘電性層の1つを、酸素を含むブ

ラズマでパターンをエッチングし、このとき該架橋化したポリマがエッチバリアとして作用するものとする；ことからなる構造体の作成方法。

【請求項5】該第1および該第2の誘電性層の少なくとも1つのパターン化と、電気的導体による該パターンの充填とをさらに含み、該液体ポリマ性材料は、該第1および該第2の誘電性層の少なくとも1つの該パターン化と、その中に沈着されている該電気的導体との間のギャップを実質上充填するものである、請求項4記載の方法。

【請求項6】該液体ポリマ性材料の処理に先立って、該誘電性層は水蒸気プラズマにより処理されるものである、請求項4記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 産業上の利用分野

本発明は、反応性イオンエッチング (RIE) に抵抗性のあるポリマ性材料がその中に埋め込まれている誘電性構造体に関するものである。特に、本発明はエレクトロニクス用のポリイミド構造体に関するものである。さらに詳しく本発明は、その中に埋め込まれている電気的導体と、反応性イオンエッチングに抵抗性があり、熱的安定性が高くそして電気的導体とポリイミド構造体との間のギャップを充填しうるポリマの層とを有している、エレクトロニクス用のポリイミド構造体に関するものである。

##### 発明の背景

エレクトロニクスの応用に際して、マルチレベルのポリマ構造体は、例えば半導体チップの表面金属化構造体、半導体チップパッケージ用基体として、および半導体チップ基体に対する半導体チップの電気的な内部接続用の独立的構造体として、ますます利用されるようになった。これらのマルチレベルのポリマ構造体は、その上に配置される構成物に関係なく作ることができるから利用されている。例えば、半導体チップまたは半導体チップパッケージ基体は、予め定められたターミナル用電気導体パターンを有するレベルに作ることができる。マルチレベルのポリマ構造体は、チップまたは基体のターミナル用電気導体パターンに対応する電気導体パターンを、その第1サイド上に有するように作られる。マルチレベルポリマ構造体の第2サイド上には、各種のターミナルまたは入出力用などの導体パターンを作ることができる。半導体チップまたは半導体チップパッケージ基体の、容易に実行されそして安価な個性化は、チップまたは基体の上にマルチレベルポリマ構造体の第1サイドを適合させることにより達成される。

半導体チップパッケージ基体は、その中にマルチレベル導体パターンを有するセラミック材料から作られる。最上レベル中の電気的導体は、その上に取り付けられる半導体チップの入出力用ターミナルに対して、基体を電気的に内部接続するために用いられる。そこで、その最上レベルは基体中の他のレベルより、さらに厚い電気的導

体パターンを必要とする。微細な大きさのパターンは、セラミック材料よりもポリマ材料で作ることができる。そこで、マルチレベル導体のポリマ構造体の利用は、セラミック半導体チップ基体のセラミック材料で作り得るものより、はるかに接近しそしてより小さな寸法をもつ、電気的導体を有する半導体チップパッケージ基体のターミナル用金属層を可能とする。

マルチレベルのポリマ構造体は、その中に電気導体材料が充填される、貫通孔のパターンを形成する標準的なり

10 ソグラフ技術を用い、第1のポリマ層を準備することにより作られる。この上に第2のポリマ層が付着される。

この第2のポリマ層の上にレジスト状の材料が付与され、レジスト状材料は、第2のポリマ層の露光された区域で現像されそしてパターン化される。この露光をされたポリマの区域は、化学的なエッチング、または反応性イオン (RIE) あるいはプラズマエッチのような、ドライエッチングによりエッチされる。この目的でRIEとプラズマエッチングとは同意語である。RIEエッチングは、ポリマ層中でエッチされたパターンにより直線的な

20 側壁を与え、それでより小さな寸法をもつパターンを形成するため好ましいエッチング法である。RIEエッチングは第2のポリマ層を貫通し、第1のポリマ層の上部表面に到達する。RIEエッチングは適切な深さで停止させるために時間を定められる。RIEエッチングの時間は、エッチされるパターンに種々の深さを生ずる。深さの変動はエッチング時間の精度により定まり、同様にRIEエッチングの条件の変化によっても定まる。エッチングの深さの変動は、第1と第2のポリマ層の間に、RIEエッチバリアがあるならば除くことができる。パターンが第

30 2のポリマ層中でRIEエッチングされ、エッチバリアでこのRIEエッチングが停止されるとき、エッチングの深さは正確にコントロールされる。

本発明はポリマ材料内に埋め込まれるRIEエッチバリアに限定はされず、一般に誘電性材料中に埋め込まれるこのようなバリアに応用しうるのである。

本発明の目的の1つは、その中に埋め込まれているRIEエッチバリアを有する誘電性体 (dielectric body) を提供することである。

エレクトロニクスに用いられるマルチレベルのポリマ構造体 (polymer structure) は、比較的に高い温度、例えば400°を超す温度にくり返し上げられる。そこで、マルチレベルのポリマ構造体内に配置される、RIEエッチバリアは高い熱的安定性をもたねばならない。

本発明の目的は、その中に埋め込まれているRIEエッチバリアを有するポリマ体 (polymer body) を提供することである。

本発明の別の目的は、エレクトロニクスの利用に有用な、埋め込まれたRIEエッチバリアを有するポリマ体 (polymer body) を提供することである。

50 本発明の別の目的は、高い熱的安定性を有する、埋め込

まれたRIEエッチバリアをもつポリマ体を提供することである。

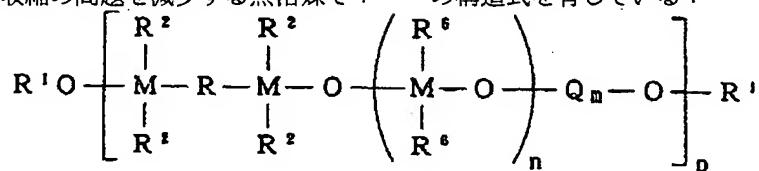
電気導体材料が誘電性層中にエッチングされたパターンに沈着されるとき、誘電性層中のパターンの側壁と、その中に形成された電気的導体との間に空間が生じる。このような空間は、例えば基体の処理中に生じる、汚染物が集積する場所を与えることになる。イオン性の汚染物は電気的配線間のショートを生じ、そして配線の腐食を生じて断線をさせる。これら的好ましくない影響をさけるため、このような空間またはギャップを充填することが望まれる。

本発明によるRIEエッチバリアは液体性のポリマとして沈着され、これは電気的導体と誘電性材料中のエッチングされたパターン間のギャップ中に、ポリマが流れ入ることができるのに充分な粘度を有している。この液体ポリマは、ポリマを固体の状態になるよう架橋化するためその後で硬化される。

本発明の目的は、電気的導体とそれが埋め込まれている誘電性体との間のギャップを充填するポリマ性材料を提供することである。本発明によるポリマ性材料はRIEエッチバリアとして同時に作用し、コポリマから生ずるギャップを充填することができ、その中のユニットの1つは高い温度の安定性を有し、そしていま1つのユニットはポリマの架橋化をしうるのである。

本発明の別の目的は、高温安定性の成分と架橋結合をさせる成分とを有するポリマ性材料を提供することである。

エレクトロニクス用の基体のRIEエッチングには、酸素を含むRIEエッチがしばしば使用される。当業者が考えつくような公知の材料は、種々の不適切性から酸素RIEまたはプラズマエッチに対して大きな妨害をするだろう。液体の状態でこれらはギャップを充填するための能を低下させる高い粘度をもち、これらは酸素プラズマに対して抵抗性が低く、あるいはエレクトロニクス用の誘電性構造体の中間層に要求されるような、高温度のくり返し環境下での使用が不可能な低い熱安定性を有している。本発明によるRIEエッチバリア材料は低い粘度をもち、また硬化の際の収縮の問題を減少する無溶媒で\*



ここでQは以下の構造式

\*あり、そして誘電性体に関して高いエッチング抵抗性をもつことなどにより、前記の諸問題を克服するものである。

#### 発明の要点

もっとも広義の見地において、本発明は反応性イオンエッチングに対するバリアであるポリマ性体がその中に充填されている誘電性体についてのものである。

特定の見地において、本発明のポリマエッチバリア体は、シリコン、ゲルマニウムまたは遷移金属を含み、高い熱安定性をもつ芳香族成分を含み、そしてシクロブタン基およびビニル基から選ばれた架橋性成分を含んだコポリマの架橋結合した形のものである。

さらに特定の見地において、本発明の高い熱安定性をもつ芳香族成分は、置換または未置換のナフタレン、アンスラセン、アダマンチブ基、フェレセリック基およびカルボラン基の群から選ばれたものである。

さらに特定の見地において、本発明のポリマ性体はポリイミド体である。

さらに別の特定の見地において、本発明のポリマ性体は電気的導体がその中に埋め込まれているものである。

さらに別の特定の見地において、本発明のポリマ性体は反応性イオンでエッチングされたバリアに向けて伸びる、誘電性体中の少なくとも1つの空孔を有するものである。

さらに別の特定の見地において、本発明の空孔は電気的導体によって充填されているものである。

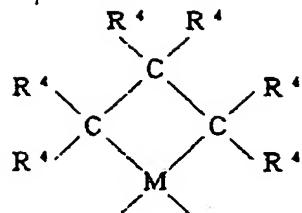
さらに別の特定の見地において、本発明のRIEエッチバリア材料は、誘電性体中の開孔の側壁と電気的導体間のギャップを埋めているものである。

さらに別の特定の見地において、本発明のその中に埋め込まれた電気的導体をもつ誘電性体は、その上にエレクトロニクス部品が電気的に取り付けられる基体なのである。

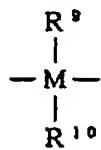
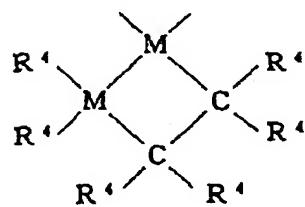
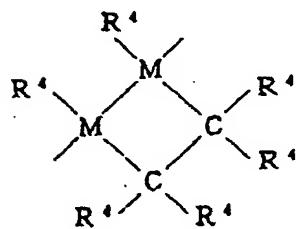
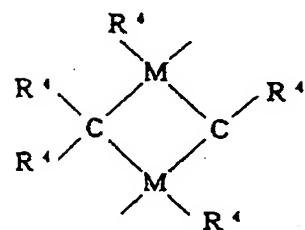
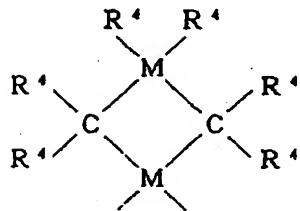
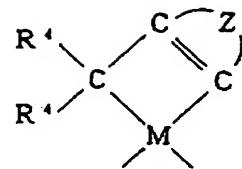
さらに別の特定の見地において、本発明のその中に埋め込まれた電気的導体をもつポリマ体は、エレクトロニクス部品の金属化最上面である。

さらに別の特定の見地において、本発明のコポリマは次の構造式を有している：

7



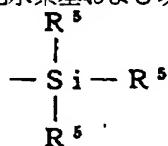
8



をもつものの群から選ばれたものであり：

R'は2価の芳香族基；

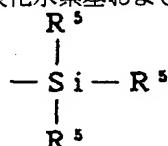
R<sup>1</sup>はH、1価の炭化水素基および次の構造式



をもつシリル基からなる群より選ばれたものであり：

各R<sup>2</sup>はHおよび1価のビニルおよびアルキル基、好ましくアルキル、アルケニルおよびアリール基からなる群より選ばれたものであり；

各R<sup>3</sup>はH、1価の炭化水素基および以下の構造式



をもつシリコン含有基からなる群より選ばれたものであり：

ここで隣接するM原子を含んだシクロブタン基Qに対しては、R'は好ましくメチルまたはメチルよりも大きな有機基である；

各R<sup>4</sup>はH、アルキル基およびアリール基からなる群より

30

選ばれたものであり；

各R<sup>5</sup>は1価の炭化水素基、好ましくアルキルおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；

R<sup>6</sup>は1価の炭化水素基の中から選ばれたものであり；

R<sup>7</sup>はアルケニル基の中から選ばれたものであり；

Zは好ましくフェニレン、ナフタレンおよびアンスラセンである芳香族基からなる群より選ばれたものであり、Zは2個のR'が結合して6員の炭素環を形成するものである；

各MはSiおよびGeからなる群より選ばれたものであり；ここでpは化合物が約1,000～約30,000の分子量をもつようになるための数であり；mは少なくとも1であり；そしてnは0に等しいかまたはこれより大きい数である。これらのおよびその他の目的、特徴および効果は、以下の好ましい具体例および添付の図面のさらに詳しい説明から明らかとなろう。

具体的の説明

第1図から第9図に、本発明による構造体を作る工程を概略示してある。

40 第1図において、誘電性層2はそこに作られに貫通孔4を有している。貫通孔は従来用いられている通常の方法、例えは湿式エッティング、乾式エッティング、パンチとドリルによる孔明け、その他により作られる。貫通孔を作るために湿式または乾式のエッティングを用いるときは、レジスト状の材料を誘電性層2の一方の面上に付与する。このレジスト状層は代表的にはホトレジスト、例えはジップレイ社製のAZタイプホトレジストである。ホトレジストはマスクを通じて電磁放射線、例えは光に対して露光され、露光したパターンはその後現像される。

50

誘電性層の露光された区域は、ついで誘電性層2中に貫通孔4をエッチするために、湿式または乾式のエッチングをされる。

第2図に示されるように、電気伝導性層6が第1図のパターン化された誘電性層の表面8上に沈着される。

第3図に示されるように、電気伝導性層6の表面10は従来周知の方法によりエッチして除かれ、誘電性層2の表面8には電気伝導性材料10で満された貫通孔4が残り、電気伝導路12が形成される。

第4図に示されるように、RIEエッチバリア層14がポリマ層2の表面8上に配置される。

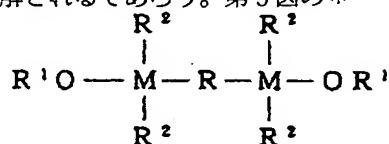
第5図に示されるように、第2の誘電性層16がRIEエッチ層14の上に配置される。

周知の方法により、レジスト状材料が誘電性層16の表面18上に付与される。このレジスト状材料は代表的にホトレジストであり、これは電磁放射線、例えば可視光線に對し露光され、ホトレジスト中にパターンが形成される。このパターンは現像され、表面18上にホトレジストマスクを残して除去される。誘電性層16の露光をされた区域はついでRIEエッチまたはプラズマエッチにさらされ、これは誘電性層16の露光された区域を攻撃して、RIEエッチバリア14まで誘電性層16を通じてエッチングし、第6図に示すように誘電性層16中にパターン20を形成する。本出願のためにRIEエッチとプラズマエッチとは同義語である。RIEエッチバリア層14の露光された区域22は以下で述べられるようにして取り除かれる。第7図に示されている得られた構造体は、誘電性層16を貫通するパターン20' と誘電性層2中の電気伝導パターン12の露出表面22とを有している。

第8図に示されるように、この第7図の構造体の表面26の上に第2の電気伝導層24が沈着される。電気伝導層24はスパッタ沈着、化学的蒸気沈着、電気メッキ、無電解メッキ、その他のような周知のどれかの方法によって沈着させることができる。この電気伝導層24は、第9図中に示した構造体を得るよう誘電性層16の表面26までエッチバックされる。

第9図では誘電性層16を貫通するパターン20' と電気伝導材28によって満されたRIEエッチバリア14とを示し、電気伝導材28は誘電性層2の貫通孔4中の電気伝導材12と電気的に接觸している。

第1~9図の各工程をくり返すことにより、誘電性層および電気伝導材層のどのような数をもつ構造体も作れることは、当業者にとって理解されるであろう。第9図の\*



\* 構造体の製作は、電気伝導路をもつ誘電性層と、導体を有するいま1つの誘電性層を作るということについて説明された。電気伝導路または電気伝導体あるいはこれらの組み合わせなどをもつ層の、いかなる数のものもここで述べた方法により作ることができる。

第1~9図を参照して説明した方法と構造とは説明のためだけのものでこれに限定はされない。

第9図の構造の層2と16用の誘電性材料はセラミックおよびポリマである。誘電性材料で好ましいのはポリマで

10 あり、もっとも好ましいものはポリイミドである。電気伝導路12と28を形成するために用いる電気伝導材料は、どのような電気伝導性材料でもよい。好ましい電気伝導材料は金属であり、もっとも好ましいものは銅、アルミニウム、モリブデン、クロム、金、銀およびこれらの合金などである。誘電性層中にパターンを作るために用いられるRIEエッチは好ましく酸素を含んでいる。もっとも好ましいRIEまたはプラズマエッチはO<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>である。第9図の構造体中の誘電性層はどのような厚みを有してもよいが、好ましい厚みは約1μから約10μである。

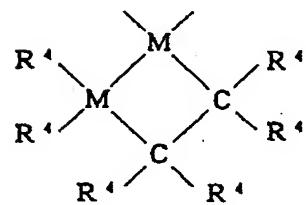
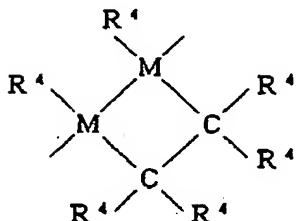
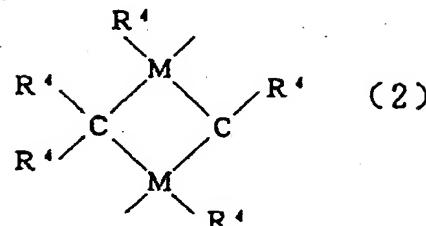
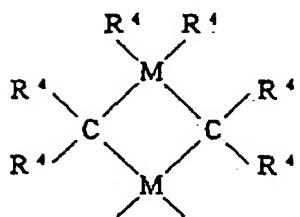
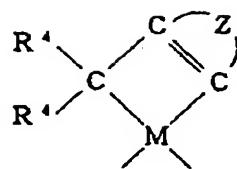
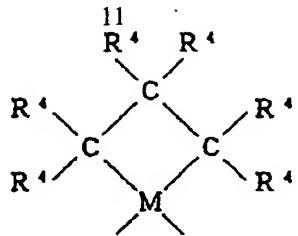
20 RIEエッチバリアもどのような厚みをもつことができるが、好ましい厚みは約0.2μから約1μである。第9図のRIEエッチバリア材料は、高い熱安定性をもつ部分と、コポリマの他の分子と架橋結合をしうる部分とを含有するコポリマである。RIEエッチバリア層14は、液体コポリマとして第4図の表面8上に沈着され、RIEエッチバリア層14を形成するためのポリマに架橋するようその後硬化させられる。この液体コポリマは約1000~約30,000の分子量をもち、液体ポリマが第10図に示される12のような電気伝導体と誘電性層2の貫通孔4の側壁32との間の、ギャップ30の中に流入することができるよう充分に低い粘度を与えている。

第10図の構造体の中で、電気伝導材と誘電性層との間のギャップは、汚染物がたまる場所となるからこのギャップは充填するのが望ましい。これらの汚染物質は第10図の構造体の処理中に用いた各薬品、またはRIEエッチングのかす、あるいは処理中に用いたホトレジスト用ポリマ同じくその他の材料のかすなどである。汚染物質はイオンを発生させ、これは本来分離されている電気的導体間にショートを生じさせ、または埋め込まれている電気的導体を腐食させる原因となる。

40 本発明によれば、第9図のRIEエッチバリア14の液体コポリマプレカーサは、以下に示す構造式の高い熱安定性をもつジシリルまたはジゲルマ置換化合物：

(1)

を以下の構造式のシクロブタン：

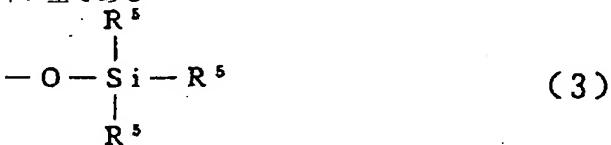


と反応させることにより形成される。

ここで各Mはシリコンおよびゲルマニウムから選ばれたものである；

ここでRは2価の芳香族化合物であり、好ましく置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のナフタレン基、置換または未置換のアンスラセン基、置換または未置換のアダマンチン基、置換または未置換のフェロセン基、置換または未置換のカルボラン基などからなる群より選ばれたもので、もっとも好ましい2価の基は未置換のフェニル基である；

R<sup>1</sup>は水素、アルキル、アリールおよびアルケニルの群から選ばれた1価の基であり、好ましくは水素である；各R<sup>2</sup>は水素、アルキル、アリールおよびアルケニル基およびシロキシ基からなる群より選ばれた1価の基であり、好ましくR<sup>2</sup>はメチルでありまた以下の構造式をもつシロキシ基である：



ここで各R<sup>5</sup>はアルキル基、アリール基およびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；各R<sup>1</sup>は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基および以下の構造式

30

をもつシリル基からなる群より選ばれたものであり；R<sup>1</sup>は好ましくアルキル基であり、もっとも好ましくはメチル基である；

ここでZは芳香族基、好ましくは置換および未置換のフェニレン、ナフタレンおよびアンスラセンからなる群より選ばれたものであり、Zはこれに結合される2個のR<sup>4</sup>とともに6員の炭素環を形成し、この際Zは例えば-R<sup>15</sup>C=R<sup>16</sup>C-R<sup>17</sup>C=R<sup>18</sup>C-となることができ、ここでR<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>およびR<sup>18</sup>は有機基である；

40 R<sup>5</sup>はアリール、アルキルおよびアルケニル基などから選ばれた1価の基であり；

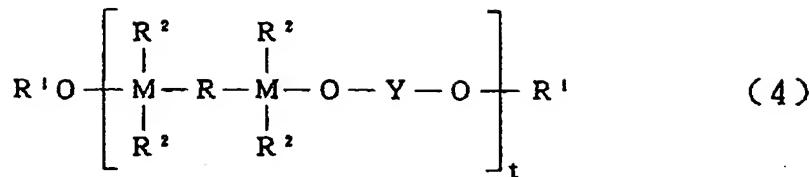
Mはシリコンおよびゲルマニウム原子からなる群より選ばれたものであり；

Xはハロゲンイオンからなる群より選ばれた陰イオン性残基であり、もっとも好ましいものは塩化物イオンである。

溶剤中で、ほぼ等モル量の式1の置換芳香族化合物が式2のシクロブタン化合物と、ほぼ2倍モル量の脱HCl剤、例えばピリジン、トリエチルアミンおよび置換アミン類とともに混合され、以下の構造式をもつコポリマが

50

生成する：



ここでYは式2の2価基のうちの1つである。  
代表的な溶剤はトルエン、キシレン、ジグライム、酢酸アミル、テトラハイドロフランなどである。  
 $t$ の値は所望の分子量に応じてきまる。式4の縮合生成物の分子量は反応条件に依存し、約1000から約30,000の液体オリゴマの範囲にあるように調整される。分子量は脱HCl剤のタイプ、反応時間、溶剤のタイプ、および各成分の濃度などにより調節できることが当業者に理解されよう。

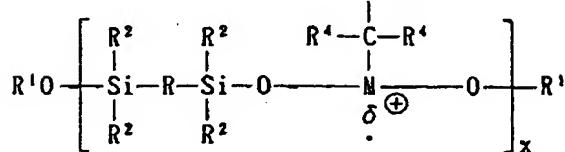
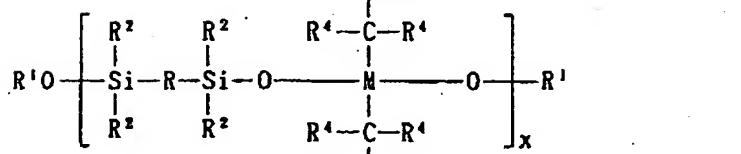
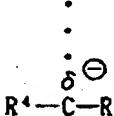
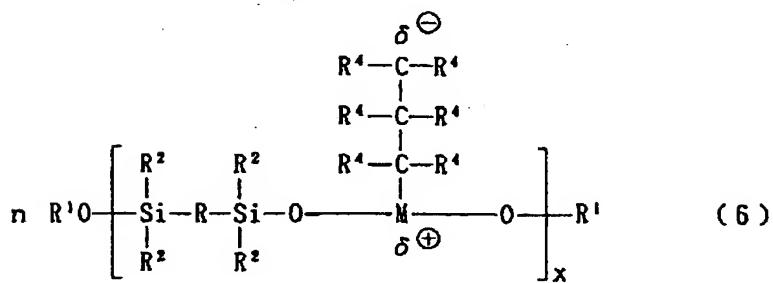
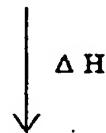
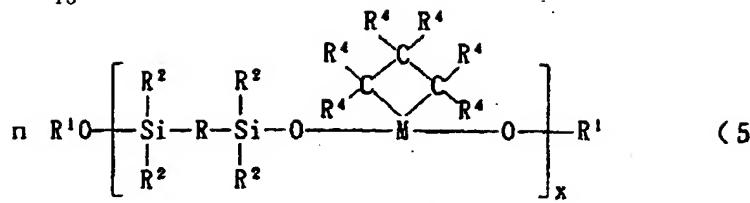
このオリゴマ（式4）の構造には反応性のメタロシクロブタン環を含み、これは熱的または触媒的重合を起こし、式4の縮合物から架橋結合した不溶性の生成物を作る。好ましい具体例では触媒は使用されない。  
好ましい具体例で、式1の置換芳香族化合物はジシリル置換化合物であり、もっとも好ましいものはビス（ヒドロキシジメチルシリル）ベンゼンである。式2のメタロシクロブタンは好ましくシリコンを含み、もっとも好ましいのは1,1-ジクロロ-1-シラシクロブタンである。も

っとも好ましい式1と式2の化合物から形成された式4の縮合生成物は、約170°Cから約210°Cの温度で約15~約

10 30分で熱架橋化する。式4のオリゴマを作るために、1,1-ジクロロ-1-シラシクロブタンの代りに1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1,3-ジシラシクロブタンが用いられるならば、架橋結合温度を80~100°Cに下げることができる。

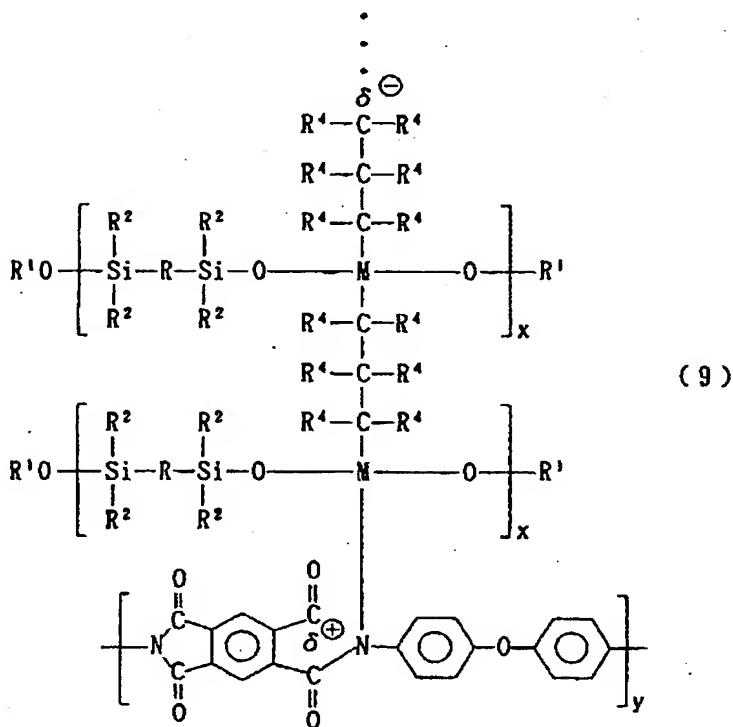
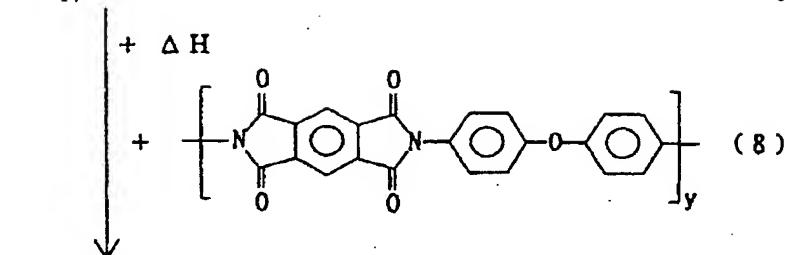
式4の生成物の分子量は約1000から約30,000の液体オリゴマの範囲にあるように調整され、その結果この液体オリゴマは電気伝導材と誘電性基材との間のギャップを満たすのに充分な低い粘度をもつであろう。液体ポリマを形成する式4の縮合生成物は、普通に用いられている技術により溶剤から分離される。

以下の反応の順序に見られるように、式4の液体ポリマに熱Hが与えられるとメタロシクロブタン環の開環が生じ、両極性の中間体を経由して材料の架橋結合が生じ、また式6で示されるようにポリマ性基体、例えばポリイミドにグラフト化するかもしれない。



17

18



シクロブタン環を開環するために触媒は必要でない。架橋結合は、式6の1つの分子上の開環したもののポジ端と、式6のいま1つの分子の開環したネガ端との間の化学的作用により生ずるものと考えられる。式7は2個の分子だけが架橋結合されている架橋を示している。式7中の2個所にある3つのドットは、式6の分子によってさらに架橋結合することを示している。式6の両極性中間体の重合連鎖の終結は、式7の架橋化したポリマがそれが沈着している基材にグラフト化したときに起きる。好ましい具体例において基材はポリマであり、もっとも好ましくポリイミドである。ポリイミド材料は、熱を与えた際に開環することのできる官能性のイミドを含んでいる。式8により示されるように、式6のポリマがPMDA-ODAポリイミド上に沈着され、そして式6のポリマを架橋するために加熱されると、ポリイミドのイミド環は式9の構造を生ずるように開環し、ここでポリイミドの開環したイミド中の窒素原子に架橋結合したポリマがグラフト化される。PMDA-ODAのイミド環を開環するのは約210°Cで充分である。

ポリイミドはPMDA-ODA (ピロメライクジアンヒドライド

オキシジアニリン) に限定はされない。The Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版、第18巻、702~719頁、の「ポリイミド」の項には、ホモポリマを含め各種のポリイミド材料を説明しており、この説明を参考に挙げておく。

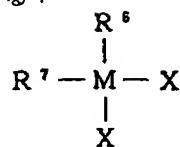
ポリマ基材に対するRIEエッチバリアの接着の強化は、RIEエッチバリアを形成する液体ポリマをその上に付与するのに先立って、ポリマ基材を水蒸気プラズマで処理することにより達成される。第1および第2のポリマ層の

40 接着を促進するための水蒸気プラズマ使用の詳細は、1989年4月13日に出願された「水蒸気プラズマ処理によるポリマ表面の接着性の強化」と題する、Chou氏他の米国特許出願中に見ることができ、この説明を参考に挙げておく。

架橋結合の程度は、シクロブタン基を他の2官能の非反応性基によって置換することにより、式5のオリゴマ中のシクロブタン基の量を調節することで制御できる。これは、例えば溶剤に対して脱HCl剤、式1の化合物  $k$  モル、式2の化合物  $p$  モルおよび以下の構造式をもつ化合物の  $n$  モルとを加えることにより達成することができ

50

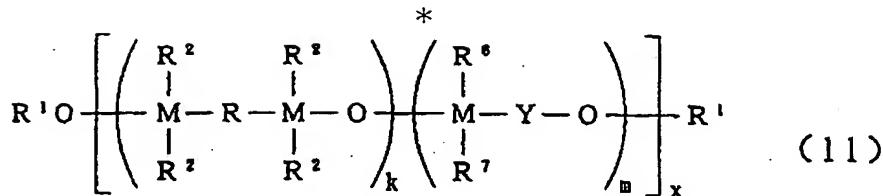
る:



(10)

\* ここでMは前の定義のものであり、 $R^6$ と $R^7$ はアルキルとアルケニル基の群から選ばれたものである。得られたものは式11に示されるターポリマであり、ここでYは式2の2価基のうちの1つである。

(10)

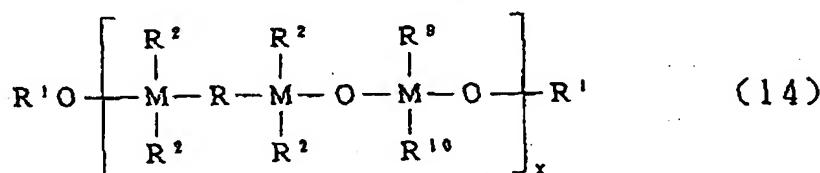
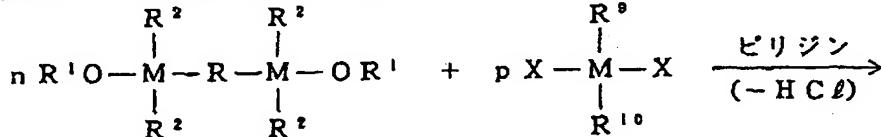


k対p対mの比は、式11の化合物を作るのに用いた各成分の濃度により調節されることは当業者にとって明らかであろう。例えば、 $k=10$ 、 $p=10$ そして $m=1$ は、ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン10モル、ジメチルジクロロシリル10モルおよび1,1-ジクロロ-1-シラシクロブタン1モルが、脱HCl剤としてのピリジンを含んだ溶剤中で反応された時のものである。

式6と11の末端 $OR^1$ 基は、式5と式11の構造のものを作るための出発反応混合物中に、次の構造式をもつ1官能モノマの過剰量を用いるならばトリアリールシリル基により置換することができる:



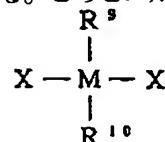
MとXとは前に定義したものであり、 $R^8$ はアリールとアルキル基の群から選ばれる。もっとも好ましい1官能モノマ $\approx 30$



式14の生成物は、式13のビニル含有基によって置換された、シクロブタン環をもつ式5に相当するものであり、ここでR、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ およびMは以前に定義したものである。

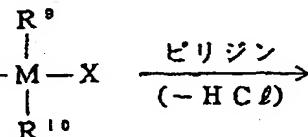
\* ノマは、トリメチルクロロシランである。

式5と式11のポリマの架橋性の成分はメタロシクロブタン環である。式10と式3のビニル含有化合物を、架橋化剤としてメタロシクロブタンに置き換えることができる。このビニル化合物は次の構造式を有している:

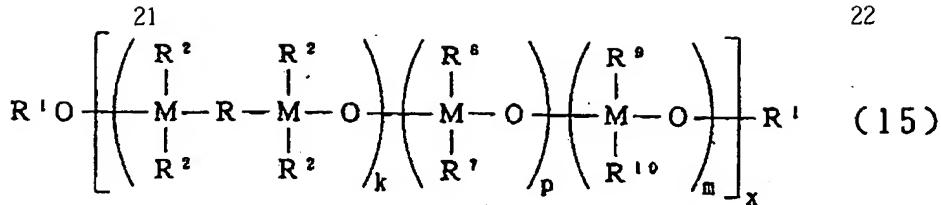


ここで $R^9$ と $R^{10}$ の少なくとも1つは、少なくとも1つの炭素炭素2重結合、もっとも好ましくエチレン基を含むアルケニル基である。もし $R^9$ と $R^{10}$ の1つが炭素炭素2重結合を含むならば、残りはアルキルまたはアリール基とすることができます。

以下の反応式で示されるように、脱HCl剤を含む溶剤中で、ほぼ等モル量の式13の化合物は式1の化合物に結合される。

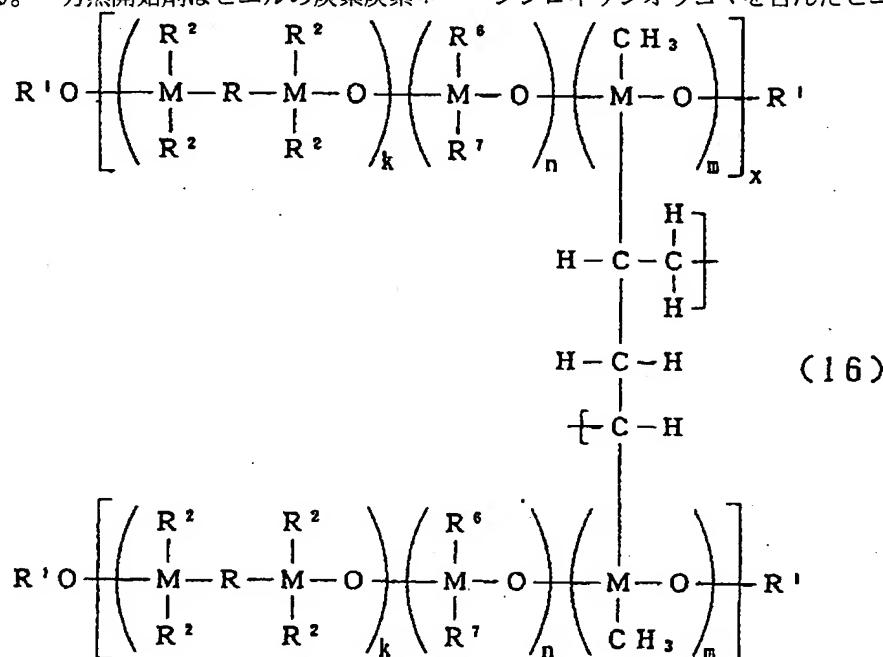


式15は式13のビニル含有基により置換されたシクロブタン環をもつ式11に相当するもので、ここでR、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、M、k、pおよびm以前に述べられている。



式14と式15のポリマの架橋化には、炭素炭素2重結合を開くために、一般に光開始剤または熱開始剤のいずれかを必要とする。ラジカル性光開始剤の1例はイルガキュア（チバ・ガイギ社製）であり、式14および式15のポリマの10重量%までの量で加えられる。式14または式15のポリマとラジカル光開始剤との混合物は、光開始剤としてイルガキュアが用いられたときは、例えば248nmの波長の光で露光される。一方熱開始剤はビニルの炭素炭素\*

\* 2重結合を開くために加熱を必要とする。熱開始剤の実例はAIBN（アルドリッヂケミカル社製）またはアゾビスイソブチロニトリルであり、これは炭素炭素2重結合を10重合させるために約60°C以上の加熱を必要とする。以下の式16は、R<sup>9</sup>がエチレン基としてR<sup>10</sup>がメチル基であるときの、式15の架橋結合した生成物を示している。好ましい具体例において、式15の化合物はシルフェニレンシロキサンオリゴマを含んだビニルである。



式5、11、14および15の材料はRIEバリア層として用いることができる。酸素含有プラズマに当てたとき、有機性の成分は揮発性のものに酸化され、揮発しない成分はMの酸化物、例えば2酸化シリコン、で残留する（必要なとき、これはフッ素含有プラズマ中のエッティングにより除去できる）。これらの材料はすべて高い熱的および熱酸化安定性を有している。例えば、第11図中に式7の架橋結合したジシリルフェニレンシラシクロブタンポリマ、ここでR<sup>1</sup>は水素、R<sup>2</sup>はメチル、Rは2価のフェニル基、R<sup>4</sup>はメチル、MはSi、そしてtはポリマが分子量500をもつための値、のものの熱重量分析（TGA）の結果を示している。軸40は重量%、軸42は摂氏温度である。カーブ44は窒素雰囲気中の試料の加熱を示し、カーブ46は酸素雰囲気中の試料の加熱を示している。窒素中の加熱では、ポリマが約500°C以上に加熱された後までポリマに認めうる変化はない。空気中で加熱された試料については、約400°C以上に加熱されるまでポリマ中

に著しい変化はない。エッチバリアとしてここに述べた化合物は、一般に350°C以上に加熱されるまで著しい変化は生じない。

第12図はサンドイッチ構造のもののエッティング結果を示している。第11図のTGAデータのときのポリマが2つのPMDA-ODAポリイミド層の間にはさまれた。このサンドイッチ構造はポリイミド層全体を硬化するために360°Cでペークされた。

この好ましい具体例でR、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は以下に定義されたものである：ポリイミド層はそれぞれ2μで、シリルフェニレン層は0.6μであった。エッティングはO<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> (CF<sub>4</sub> 2%) プラズマである。第12図の軸48は1分当たりのオングストロームで表わしたエッティング速度であり、そして軸50は分で表わしたエッティング時間での、エッティングデータを示している。カーブ52は時間の関数としてのエッティングに対応し、カーブ54はエッティング速度を測定するためのレーザ

干渉計測定値である。カーブ54の2つのピーク間の距離は図中に示されるように2000Åである。区域56で表わされるポリイミドと区域58で表わされるエッチバリアとの間のエッチ比は約20:1である。この好ましい具体例でR、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は以下に定義されたものである：

Rは好ましくフェニレン、もっとも好ましく2価のフェニル基；

R<sup>1</sup>は好ましくHまたはC<sub>1~10</sub>の低級アルキル、もっとも好ましくH；

R<sup>2</sup>は好ましくC<sub>1~10</sub>の低級アルキルおよびアルケニル、1~3個のベンゼン環をもつアリールおよびシリキシ基、もっとも好ましくメチル；

R<sup>4</sup>は好ましくH、C<sub>1~10</sub>の低級アルキルおよびアルケニル、1~3個のベンゼン環をもつアリールおよびシリル基、もっとも好ましくメチル；

R<sup>5</sup>は好ましくH、C<sub>1~10</sub>の低級アルキルおよびアルケニル、1~3のベンゼン環をもつアリール、もっとも好ましくメチル；

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は好ましくC<sub>1~10</sub>の低級アルキルおよびアルケニル、1~3個のベンゼン環をもつアリール、もっとも好ましくメチル；

R<sup>10</sup>は好ましくC<sub>1~10</sub>の低級アルケニル、もっとも好ましくエチレン。

### 実施例

#### 実施例 1

22.6gのp(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンを200mLのトルエン中に溶解し、32gのピペリジンを加え、ついでこの溶液にかくはん下に室温で19.1gの1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンを添加した。反応混合物は17時間(20°Cで)後に沈澱(ピリジン・HCl塩)を除去するために沪過し、ついでメタノール(10% H<sub>2</sub>O)中に注加した。下層のポリシリルフェニレンコポリマを分離し、揮発性の化合物をすべて除くために真空下(150m<sup>mm</sup>、100°C、2時間)に保持し、沪過しそしてエッチバリアとして使用された。分子量(GPCデータで2.2・10<sup>4</sup>)分散性2.0。このオリゴマ約28.6%のSiを含み、O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)プラズマ中のエッティング速度は200mトルで60Å/分であった。TGAデータで400°Cまで分解を生じないことを示した。

#### 実施例 2

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,3-ジクロロ-1,3-ジメチル-1,3-ジシルシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 3

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1,3-ジシラシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 4

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジ

クロロ-2,3-ベンゾ-1-シラシクロプロテンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 5

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジクロロ-3-メチル-1-シラシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 6

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジクロロ-2-フェニル-1,1-シラシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 7

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジクロロ-3,3-ジフェニル-1,3-ジシラシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 8

1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジクロロ-1-ゲルマシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 9

20 1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの代わりに、1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1-シラ-3-ゲルマシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 10

次の3成分の混合物、ピリジン(32g)と組み合わせてp(ビス-ヒドロキシ-ジメチルシリルベンゼン)(22.6g)、ジメチルジクロロシラン(12.9g)および1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンが用いられたこと以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 11

30 ピリジンの代わりに、トリエチルアミンが用いられた以外は実施例10がくり返された。反応時間は60分であった。

#### 実施例 12

次の4成分の混合物、p(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン(27.6g)、ジメチルジクロロシラン(12.9g)、1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタン(1.41g)およびトリメチルクロロシラン(分子量調節剤・1g)が用いられた以外は、実施例1がくり返された。

#### 実施例 13

40 溶剤としてジエチルエーテルが用いられ、50°Cで除去(150mmHgの減圧、2時間)されたこと以外は、実施例1がくり返された。

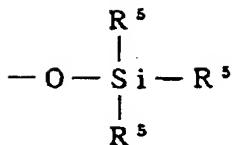
#### 実施例 14

実施例1のオリゴマをイミド化したポリイミド(デュポン社のパイレレン5878)の表面上にスピニ塗布した。170°Cで60分間ベーキングした後、架橋結合したものが形成された。

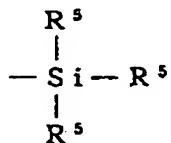
50 本発明が開示されかつ好ましい具体例について説明されているが、本発明はここで述べられた明確な構成に限定されるものではなく、そして特許請求の範囲で定義され



下の構造式

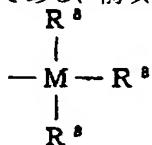


をもつシロキシ基からなる群より選ばれたものであり：  
各 $\text{R}^5$ はH、アルキル基、アリール基、アルケニル基および以下の構造式



をもつシリル基からなる群より選ばれたものであり：  
ここで各 $\text{R}^5$ はH、アルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；  
 $\text{R}^6$ はアルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；  
 $\text{R}^7$ はアルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；  
 $\text{R}^8$ はアルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；  
 $\text{R}^9$ はアルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり；  
 $\text{R}^{10}$ はアルケニルの群から選ばれたものであり；  
 $Z$ は芳香族基からなる群より選ばれたもので、 $Z$ は2個の $\text{R}^4$ が結合した6員の炭素環を形成するものであり；  
各 $\text{M}$ は $\text{Si}$ および $\text{Ge}$ からなる群より選ばれたものであり；  
 $t$ は化合物が約1000～約30,000の分子量をもつようになるための数であり； $m$ は少なくとも1であり；そして $n$ は0に等しいかまたはこれより大きい数である。

11) 該化合物の末端 $\text{OR}^1$ 基が以下の構造式をもつ基により置換されるものである、前項2に記載の構造体。



ここで $\text{R}^8$ はアルキルおよびアリール基から選ばれたものである。

12)  $\text{R}$ は2価のフェニレン、ナフタレン、アンスラセン、アダマンチン、フェロセンおよびカルボラン基からなる群より選ばれたものである、前項10に記載の構造体。

13) ポリマ性体は1,1-ジクロロ-1-シラシクロブタン、1,3-ジクロロ-1,3-ジメチル-1,3-ジシラシクロブタン、1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1-シラ-3-ゲルマシクロブタン、からなる群より選ばれた少なくとも1つと、p(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとの反応生成物である、前項1に記載の構造体。

ン、1,1-ジクロロ-3-メチル-1-シラシクロブタン、1,1-ジクロロ-2-フェニル-1-シラシクロブタン、1,1-ジクロロ-3,3-ジフェニル-1,3-ジシラシクロブタン、1,1-ジクロロ-1-ゲルマシクロブタンおよび1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1-シラ-3-ゲルマシクロブタン、からなる群より選ばれた少なくとも1つと、p(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとの反応生成物である、前項1に記載の構造体。

14) ポリマ性体はp(ビス-ヒドロキシ-ジメチルシリル)ベンゼン、ジメチルジクロロシランおよび1,1-ジクロロ-1-シラシクロブタンの反応生成物である、前項1に記載の構造体。

15) ポリマ性体はp(ビス-ヒドロキシ-ジメチルシリル)ベンゼン、ジメチルジクロロシラン、1,1-ジクロロ-1-シラシクロブタンおよびトリメチルクロロシランの反応生成物である、前項1に記載の構造体。

16) 誘電性材料の第1の層を用意し；  
該材料層の上に、 $\text{Si}$ および $\text{Ge}$ 原子の少なくとも1つを含む、芳香族性の構成成分を含有する液体ポリマ性材料で処理し；

該液体ポリマ性材料は、1種または数種のメタルシクロブタン基およびメタルビニル基のグループから選ばれた架橋化剤を含有し；  
該メタルシクロブタン環および該ビニル基は、 $\text{Si}$ および $\text{Ge}$ 原子の少なくとも1つを含有しているものであり；

該液体ポリマを架橋結合させ；  
該架橋化した液体ポリマの上に、第2の誘電性層を配置し；  
該第1および該第2の誘電性層の1つを、酸素を含むプラズマでパターンをエッティングし、このとき該架橋化したポリマがエッチバリアとして作用するものとする；  
ことからなる構造体の作成方法。

17) 該第1および該第2の誘電性層の少なくとも1つのパターン化と、電気的導体による該パターンの充填とをさらに含み、該液体ポリマ性材料は、該第1および該第2の誘電性層の少なくとも1つの中の該パターンと、その中に沈着されている該電気的導体との間のギャップを実質上充填するものである、前項16に記載の方法。

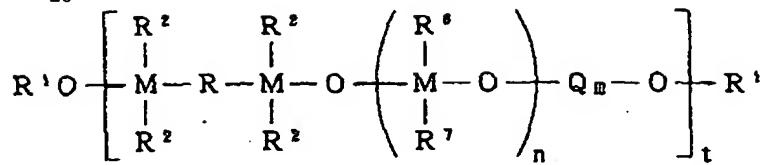
18) 該第1および該第2の誘電性層の少なくとも1つはポリマ材料である、前項16に記載の方法。

19) ポリマ材料はポリイミドである、前項16に記載の方法。

20) 該液体ポリマ性材料の処理に先立って、該誘電性層は水蒸気プラズマにより処理されるものである、前項16に記載の方法。

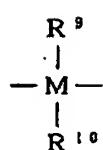
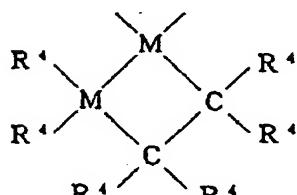
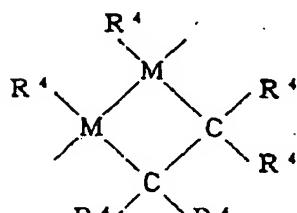
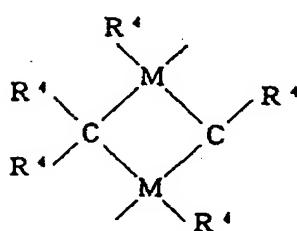
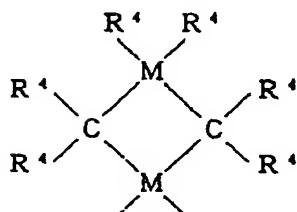
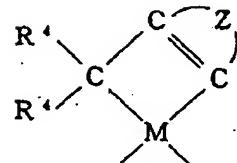
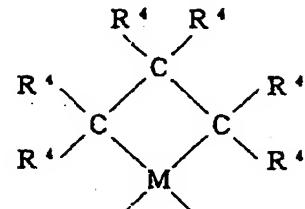
21) 該液体ポリマ性材料は以下の構造式をもつものである、前項16に記載の方法。

29

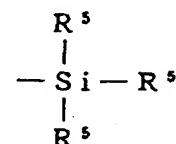


30

ここでQは以下の構造式



30

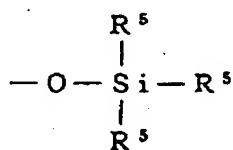


をもつものの群から選ばれたものであり；

Rは2価の芳香族基；

$R'$ はH、アルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり：

各R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アルケニル基および以下の構造式



をもつシロキシ基からなる群より選ばれたものであり；各R'はH、アルキル基、アリール基、アルケニル基および以下の構造式

をもつシリル基からなる群より選ばれたものであり；

各R<sup>5</sup>はH、アルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれたものであり：

$R^6$  はアルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群より選ばれちるものであり：

より選ばれたものであり、  
 $R'$ はアルキル、アリール、アルケニル基からなる群より選ばれる。

40  $R^9$  はアルキル、アリールおよびアルケニル基からなる群

より選ばれたものであり；  
—<sup>10</sup> は選ばれたものであつて選ばれたものである。

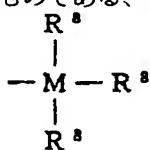
R' はアルケニルの群から選ばれたものであり；  
Z は芳香族基からなる群より選ばれたものであり、Z は  
2 個の R' が結合して 6 員の炭素環を形成するものであ  
り。

各MはSiおよびGeからなる群より選ばれたものであり；tは化合物が約1000～約30,000の分子量をもつようになるための数であり；mは少なくとも1であり；そしてnは0に等しいかまたはこれより大きい数である。

50 22) 該化合物の末端OR<sup>1</sup>基が以下の構造式をもつ基に

31

より置き替えられるものである、前項20に記載の方法。



ここで $R^8$ はアリール基である。

23) ポリマ性材料は1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタン、1,3-ジクロロ-1,3-ジメチル-1,3-ジシラシクロプロタン、1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1,3-ジシラシクロプロタン、1,1-ジクロロ-2,3-ベンゾ-1-シラシクロプロテン、1,1-ジクロロ-3-メチル-1-シラシクロプロタン、1,1-ジクロロ-2-フェニル-1-シラシクロプロタン、1,1-ジクロロ-3,3-ジフェニル-1,3-ジシラシクロプロタン、1,1-ジクロロ-1-ゲルマシクロプロタンおよび1,1-ジクロロ-3,3-ジメチル-1-シラ-3-ゲルマシクロプロタンからなる群より選ばれた少なくとも1つと、p(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンとの反応生成物である、前項16に記載の方法。

24) 該ポリマ性材料はp(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン、ジメチルジクロロシランおよび1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンの反応生成物である、前項16に記載の方法。

25) 該ポリマ性材料はp(ビス-ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン、ジメチルジクロロシラン、1,1-ジクロロ-1-シラシクロプロタンおよびトリメチルクロロシランの反応生成物である、前項16に記載の方法。

\* 【図面の簡単な説明】

第1図はその中に貫通孔をもつ誘電性層を示している。

第2図は第1図の構造体上に配置された電気伝導性層を示している。

第3図は誘電性層の上部表面までエッティングされた電気伝導性層を示している。

第4図は本発明によるRIEエッチバリアを形成する材料の層をもつ第3図の構造体を示している。

第5図は第4図のRIEエッチバリアの上に配置された誘電性層をもつ第4図の構造体を示している。

第6図は第5図の第2の誘電性層の選択的な除去を示している。

第7図は第2の誘電性層が除去された場所の底部で取り除かれたRIEエッチバリアを示している。

第8図は第7図の構造体の上に沈着された電気伝導性層を示している。

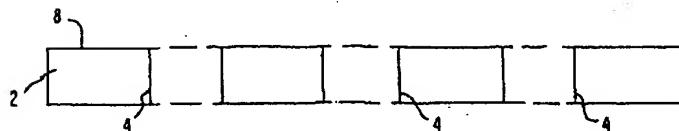
第9図は第2の誘電性層の上部表面までエッティングされた第8図の構造体の電気伝導性層を示している。

第10図は第4図の構造体中の電気伝導材の1つの拡大図で、ポリマ性のエッチバリア材料が電気伝導材と第1の誘電性層との間のギャップ中を満しているのを示している。

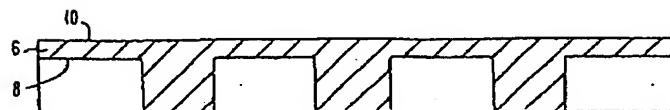
第11図は本発明のRIEエッチバリア用ポリマの熱重量分析プロットである。

第12図は第11図のポリマのエッティング速度のプロットである。

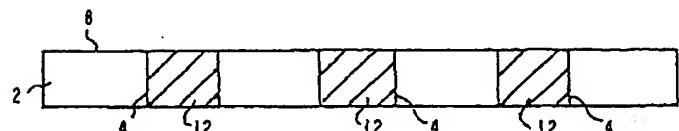
【第1図】



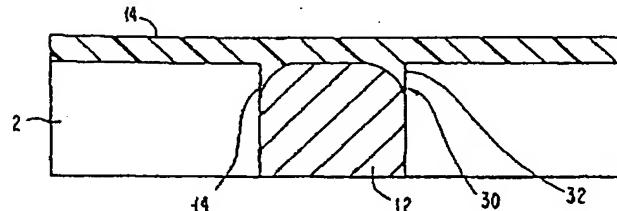
【第2図】



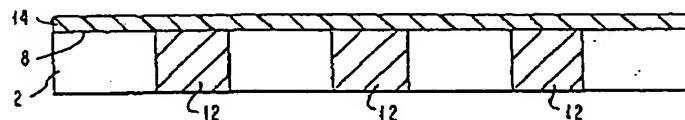
【第3図】



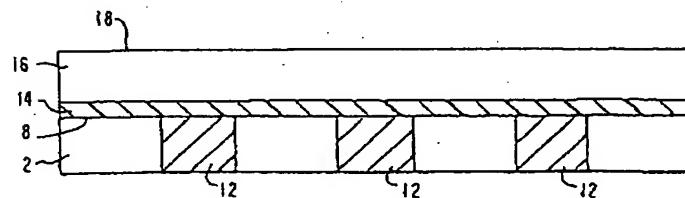
【第10図】



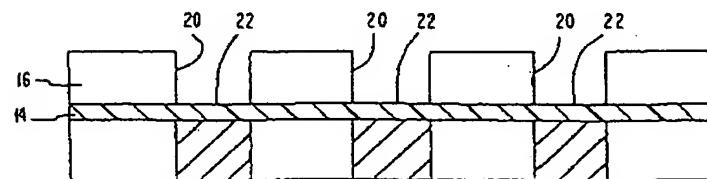
【第4図】



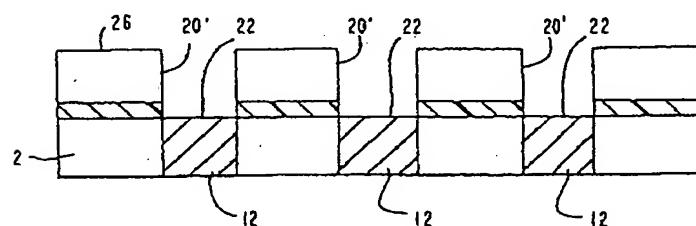
【第5図】



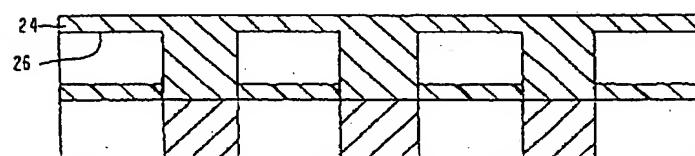
【第6図】



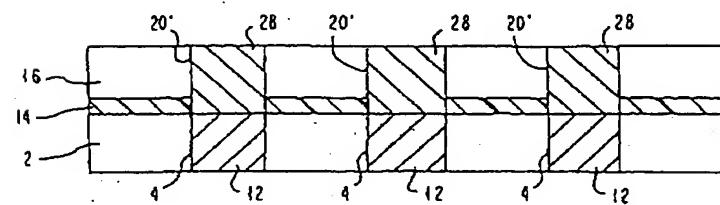
【第7図】



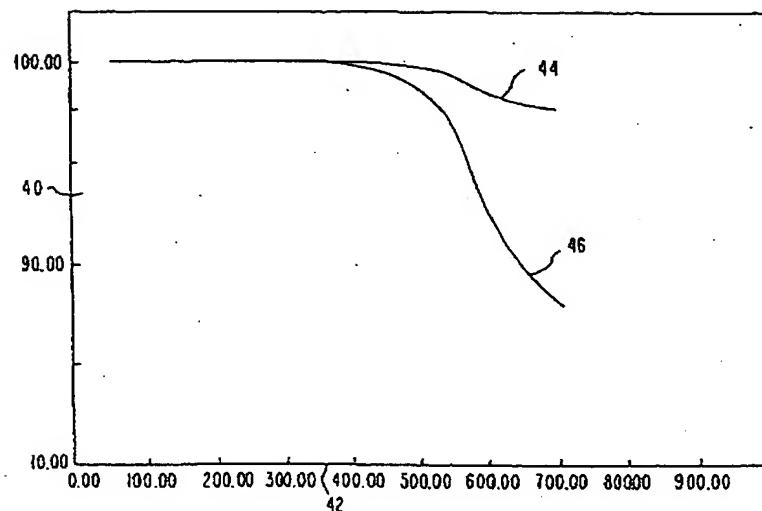
【第8図】



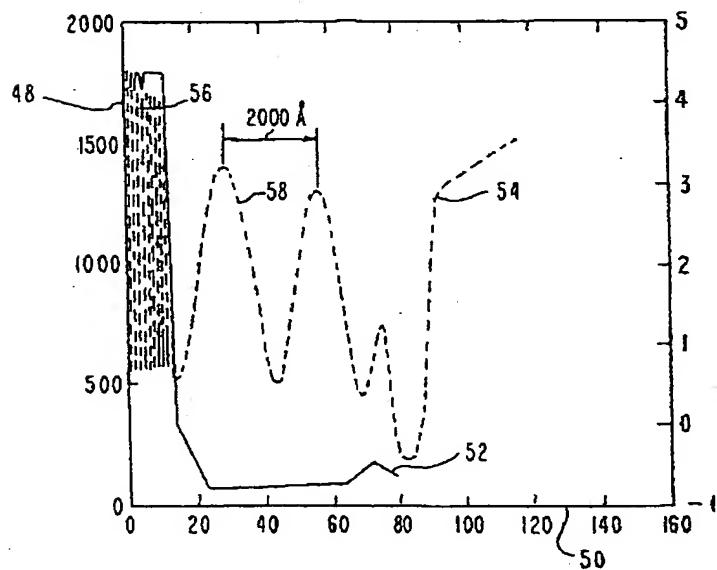
【第9図】



【第11図】



【第12図】



## フロントページの続き

(72)発明者 リチャード・ピーター・マグーエイ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (10512)  
カーメル, リンディドライブ6  
(72)発明者 シヤロン・ルイーズ・ニューネス  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (12533)  
ホープウェルジョンクション, ジョウアン  
ロード9

(72)発明者 ユーリー・ロステイスラフ・パラシチャーグ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 (10570)  
プレザントビル, メイプルヒル45  
(72)発明者 ジエイン・マーガレット・ショー  
アメリカ合衆国コネチカット州 (06877)  
リツジフィールド・ウイルトンロードウェ  
スト336